# aThis Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



4/9/1 CA SEARCH(R) (Dialog® File 399) (c) 2002 American Chemical Society. All rights reserved.

137311675 CA: 137(21)311675c PATENT

Cost-effective manufacture of polyesters having high degree of polymerization

Inventor (Author): Ichikawa, Tomoko; Honda, Keisuke; Aoyama, Masatoshi

Location: Japan,

Assignee: Toray Industries, Inc.

Patent: Japan Kokai Tokkyo Koho; JP 2002308969 A2 Date: 20021023

**Application:** JP 2001113509 (20010412)

Pages: 8 pp. CODEN: JKXXAF Language: Japanese Class: C08G-063/78A

Abstract:

The polyesters, having intrinsic viscosities of .gtoreq.0.65, are manufd. by mixing (A) cyclic polyester oligomers with (B) polyesters having intrinsic viscosities of 0.5-1.5 at A/B wt. ratios 0.01-0.9 and heating the mixts. at 200-320.degree.. Thus, 7 kg PET chip was kneaded with 3 kg cyclic PET powder and 534 mg tetraisopropyltitanate in a twin-screw extruder at 280.degree., extruded, and cut into pellets showing intrinsic viscosity 1.52 and b value 5.0. (Abstract ordered from CAS)

## Section:

CA237003 Plastics Manufacture and Processing

Identifiers: cyclic PET oligomer ring opening polymn, polyester cyclic oligomer ring opening polymn

# **Descriptors:**

Polyesters, preparation ...

block; cost-effective manuf. of polyesters having high d.p.

Polyesters, preparation ...

cost-effective manuf. of polyesters having high d.p.

### **CAS Registry Numbers:**

24968-12-5P 26062-94-2P 225915-93-5P cost-effective manuf. of polyesters having high d.p.

25038-59-9P preparation, cost-effective manuf. of polyesters having high d.p.

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(川)特許出贏公開番号 特開2002-308969 (P2002-308969A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002.10.23)

(51) lnt.CL.

C08G 83/78

識別配号

FI C08G 63/78 テーマコート\*(参考) 4 J O 2 9

密査解束 未解束 第求項の散5 OL (全 8 頁)

(21)出顧書号

特慮2001-113509(P2001-113509)

(71)出版人 000003159

東レ株式会社

(22)出質日

平成13年4月12日(2001.4.12)

東京都中央区日本協室町2丁目2番1号

(72) 発明者 市川 智子

静岡県三島市4845香地 東レ株式会社三島

工場内

(72)発明者 本田 圭介

静岡県三島市4845書地 東レ株式会社三島

工程内

(72)発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845香地 東レ株式会社三島

工程內

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 高宣合庶ポリエスチルの製造方法

#### (57)【要約】

【課題】環状ポリエステルオリゴマーを用いた開環宣合において従来公知の製造方法よりも短時間で高重合度ポリエステルを得る製造方法。

【解決手段】環状ポリエステルオリゴマーの開環重合において、環状ポリエステルオリゴマーをポリエステルに対し重量比で0.01~0.9の割合で配合し、200~320℃の範囲で加熱することで得られる音重合度ポリエステルの製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】環状ポリエステルオリゴマーと固有粘度が (). 5~1. 5であるボリエステルを混合かつ加熱し、 固有粘度(). 65以上のポリエステルを得るに際し、環 状ポリエステルオリゴマーを前記ポリエステルに対し重 世比で()、() 1~0、9の範囲で配合し、加熱する際の 温度が200~320℃であることを特徴とする高章合 皮ポリエステルの製造方法。

【請求項2】混合かつ加熱する限、Ti,Sb,Bi,Sn,Al,Ge, なる群から選ばれる少なくとも一つをもつ化合物を触媒 に用いることを特徴とする論求項 1 記載の高量合度ポリ エステルの製造方法。

【請求項3】環状ポリエステルオリゴマーとポリエステ ル及び触媒の混合に除して押出機を用いることを特徴と する論求項1、2のいずれか1項記載の高重合度ポリエ ステルの製造方法。

【請求項4】鉀出機が2軸岬出機であることを特徴とす る請求項3記載の高量合度ポリエステルの製造方法。

綴であることを特徴とする請求項3記載の高量合度ポリ エステルの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、環状ポリエステル オリゴマーの開環宣台に関し、さらに詳しくは、環状ボ リエステルオリゴマーとポリエステルの比の遺性化によ り、短時間で高重合度のポリエステルを得る製造方法に 関する。

#### [0002]

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえ に、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の 分野で用いられている。なかでもポリアルキレンチレフ タレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性等に優 れ、好適に使用されている。また、その中でも、例えば 産業資材用途の機能には高い強度が要求されており、ボ リアルキレンテレフタレートを首分子量化することによ って概能強度を向上させる方法が提案されている。

【0003】一般にポリアルキレンテレフタレートは、 レングリコールから製造されるが、高分子量のポリマー を製造する商業的なプロセスでは、溶融電台を行った。 後、固相重合により高量合度化する方法が広く用いられ ている。しかしながら、固相宣台により高重台度化する 方法は以下に述べるような茂つかの好ましくない問題を 有している。

【0004】例えば、高重合度のポリエチレンテレフタ レートを得るためには、テレフタル酸またはそのエステ ル形成性誘導体とエチレングリコールから製造される が、コスト的な有利性から、テレフタル酸を用いた直盒 50 加熱しポリエステルが得られている。しかし、該公報に

法で、さらには連続宣合法が採用されている。また、さ **5に高重台度化するために、固相重合による方法が知ら** れている。固相重合法は、ポリマー中に含まれるオリゴ マーやアセトアルデヒドを抑制する利点もある。しか し、固相宣台を行うにはポリエステルチップの乾燥工程 等の設備上のコストアップが大きく、また、チップの滞 留時間が長いことから、その生産性を大きく改善するこ とが求められている。

【0005】このような課題に対して、例えばW〇96 Zr.Hf.Y.Sc.ランタノイド化合物 (La,Ce,Sn,Eu,Yn)から 10 /22319号公報では、溶融状態にある宣合度5~3 5のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、12 0~210℃で冷却し、ペレット化と同時に結晶化させ るか、または、重合度5~35のペレット状の非晶質ポ リエチレンテレフタレートプレポリマーを120~21 ○℃に急速に加熱して結晶化させたポリエチレンテレフ タレートプレポリマーを230~240℃で周組重合を 行う方法が提案されている。この方法によれば、冷融重 縮合工程を省略できるので、設備費の低減にはなるもの の、ポリエチレンテレフタレートを高重合度化させるた 【請求項5】押出機がベント付1輪あるいは2軸の押出 20 めの、固相盒合設備と長時間の反応時間が必須であるた め、生産性の点で依然として不十分である。

> 【0006】一方、近年、環状ポリエステルオリゴマー を用いた開環重合反応が注目を集めている。特別平8-53474、特別平8-253573、特別平9-31 78号公報では環状ポリエステルオリゴマーの閉環堂合 が報告され、環状ポリエステルオリゴマーを加熱すると とで、極めて短時間に高重合度化したポリマーが得られ ることが報告されている。しかし、環状ポリエステルオ リゴマーは直鎖状ポリエステルオリゴマーと比較して融 30 点が高いため、従来のポリエステルの製法と比較してポ リエステルオリゴマーの溶融に高い温度を有する。

【0007】そとで、上記の問題点を解決するために、 マクロモレキューズ(パーチ、33(5053)、20 00) (Macromolecules(Robert R. Burch, 33(5053), 2000)) は、環状ポリエチレンオリゴマーとポリエスチ ルを50:50の重量比1.0で混合かつ加熱し、融点 より低い温度で閉環重合を行うことが記載されている。 該報告においてはポリマーを併用していることで環状三 量体単独の開環重合と比較して280℃と比較的低温で テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキ(40)反応が進行するが、十分な弦度を有するポリエステルが 得られない。

> 【0008】また、特闘平6-228291号公報は環 状ポリエステルオリゴマーを出発物質とし、曲げ強さに 優れ、 亀裂を生じにくく、 耐溶剤性をも備えたポリエス テル成型品の提供が記載されている。環状ポリエステル オリゴマーの開環宣合の際、当該組成物の溶融熱を60 J/g以下に低下するために環状ポリエステルオリゴマ ーに対して8~30モル%の環状あるいは直鎖状のボリ エステルを併せ、実施所においては10分間190℃で

おさ西院の小モスエリ本裏合重高の肥条本【8100】 1000~10000bmであることがさらに行まし 、〉しまれら水点の封脊野心双東遊്の反反の辺辺小鼠、冰 **よころも7mp100002~00Ⅰ プ重重同金ブル** 状コーケビリャルそスエリホ知识される男、お量励率の が無小説、カモ。いかおつのよるれる玄風いみ、/ 点化触媒 たい用き等イーネタキシキビ人てミーそおうまびび、炒 台引下ス数百約ブレム数軸引舞、>身均は4月日多席木 小炭なるよの等人ニェマルキーミハおオキーをと、--1 小木、ベイセクナルキャー1、おブしと製剤されるい用 フン甲兵本 ,ファよ 。ろいフし来赴を占づるい用き等1 ーキセキンキロルアモイモならよのイーキセギルモ**ア**モ 1 それがまび及、欧台小スス群市ブレム総独川県、多流 水川炎なたよの声ルニェアルヤーミバおカセーセン。一 イルトプレム対抗、対ブ腺公母をそろろろ2~8年間許 Or 、314、るいフルを告訴がしころい用きイーキャモルコ ロマソトモイモブしる数量引取、多くしをても小キャー 【ブノン欺許、ブノン法式加合の一マビリヤルモスエリ ttipi , は以 ((TOOL), 1051), はは , (LYNN Hanh , 5(1057), 1967) Jamy[04] (1861, (1801) さ たない) ズー やノーケリホ 、私え内。いなれる玄知33件、クよれえ行 フン出大の味公来当、オリブノ関い出社古監路の今、でお丁 のさるもの砂が前き小モスエリホゴンデゴ語土むシーマ たり木れモスエリ水状気 ,プいは3)即兵本【さ100】

**かれら京別3時、〉よらつで行う3点で収入来が、お** 小でスエリホるい用丁即兵本、よな、ると丁さ8、0~ 140. 55~1. 00780, よりいましくは0. 65 **>しませ、ひむかひる、1~0~、0お声は背面の小モ スエリなるす合配ろーマごり木小モスエリ本状却ブムは** DP野商を多く有するため好ましくない。また、本条明に **凤コのるで原際なーケビリャ光費るで加灵」る大猷多り** .りMVAJ1宣車、thー、するアベムコを引ふいでスエ リ本割合宣音化ないな化トマトリオ別副されないま態 Aである。 塩量比Aをが0.0 14 満年1は出立。 もろうさ おうしまが 。そる必要必らす合語で 9.0~10.0 多8/A対量重、33別るで熱味で休台配を(8) 小でスエリホ ろ(A)ーマセリヤルをスエリホ状類 、でま 、おブいみぶ

20 で、そらに好ましくは240~300でである。また、 ましくない。よって、より好ましくは220~310 やフ点の下辺の貿品ーマリホるよい試代点のハモスエリ 方、320℃より高いと容易に合配はするが、生じたポ 一、いな〉しまでもそべ点の地質・国体の表が可表の表示できず 麺券、>>コン騒音体酵合配の水をスエリホムーケビリ 下、温度が200℃より低い場合、環状ポリエストルオ ココ、6本が要率されつび02E~0021j型高格mの 小そスエリホムーケビリホルぞスエリ氷別詞 ,るわはご 

> たエリル東合意高、さべ最背なでもの話士【8000】 。ひいてける 台界といなくしまで、ひらかとなく古いど不水丸はのーマ でした水ぞスエリ次状譚 ,合即式い用多小ぞスエリ次状 「駐車コ砂合張るをはコーマビリ卡ルモスエリホ状況 「フ いは3)辞公就、大生。いなれる昭和人そスエリ市の意 設高で体表合合質、 おうわなくごる 七熱加で休合品 34単 ふ小そスエリホコーマセリャルぞスエリ市状原 ,プいは

> ተያየወርቁያ. 州野き並さ近海の水でスエリ水道合意高さよい台重期間 、ブノ常等多点大を付みいお嫁の小をスエリ本회合重高 の話土な始目の門兵本【題黙させ」とよし歩類が刑兵】 [0100] 。るいてれる仏水はよっる引い的首群された

> 。るける放棄ひより法式直にるで格価で国路 0.01~0.9の初囲で配合し、200~320での **ウ北量量し状功水モスエリ北端商多ーマセリホルモス** エリル出意、J紹知る野多木ぞんエリルの土以でる、0 東部存因 、J. A. M. C. から動き みを た エ じ なる あ プ さ . I ~ さ 、() 仏裏訪育園 ろーマモリ 木小 そ スエリ 木状類 、お 的目の即兵本かし帰領【與手のめかるす夾狐多郎報】 [1100]

> 用フリム品添加の等ルイ木、エルトで、掛路、フゃんプ ーマリホるホ玄如合ろへ利勒雑封効ボルぞスエの多わぶ まれー木いび瓜、有些結社加張れた人工のうわりま類く 木小なぐお小そスエリ木の肥発本【窓珠の敵夷の肥異】 [0015]

・い の 村合重共小ヤスエリホるなるは1ーンをセンテンコキア **リホ メーリをていそくいコロケリホ メーリをていそ** ベリキエリホアしろ主おがま ・1ーリをベリモベリモア し木 イーフをてつそくつコロケリ木 イーフをてつそ **ベリキエリホるいフれるい用5%用所もつかな , お卵袋** くもエ (ペキノェヒロロセーS) スコーS (1ーペイキ エリホ、十一つペキボルセペくひゃてヤーも、2ーぐし チェリホ ノーンをてしそくしゃえひくしぐキヘロぞぐ しホ ・イーコをてつそくしきてした ・イーしをてつそく した リンロケリ木 ノーマをていをくいきエリ木おえ所 土 10013[10013ななななので、100] ・・いなも」宝剛は中心のであれば特に風気はない。

。いよるブリ合重共会符制製精批放びれぞん エの子びよけ麺ぐホルホペキャの辛麺牌 「麺舎息支(ぐ キイエンキャー8)ーロ 、枕台引いキャンの等小ーロリ みくつろりとした パーヒリそいそくシャキ パーロリ タンリモトヤキヘ ・ハーヒリとンリチエジ・ハーヒリと ていきエリル 、制製結計効況れぞスエの子びよは類ぐ木 小インの会話でホルインハニュアシー・4、月、超れる マ、趙くぐパナ、趙ルセベイト、趙くコペイブしょ代詞 合意共 、おぶれぞスエリ木のされご、、なま [1100] において付近である。

加熱方法は一定温度で行ってもよいが、より高重合度の ポリエステルを得るために昇温及びまたは降温を伴う温 度制剤を行ってもよい。

【りり18】本発明で使用される宣合触媒としてはTi.5 b, B1, Sn, A1, Ge, Zr, Hf, Y, Sc, ランタノイド化合物(La, C e,Sm,Eu,Yh) からなる群から選ばれる少なくとも一つを もつ化台物が好ましい。より好ましくはTi,Sb,Br,Sn,A7 をもつ化合物である。重合触媒としては上記に挙げた化 台物から一つ以上を用いればよく、複数の化合物を添加 添加する方法でもよい。

【りり19】具体的にはスズ化合物としては、ジプチル スズオキシド、塩化第一スズ、オクチル酸スズ、ラウリ ル酸スズ、モノブチルヒドロキシスズオキシド等が挙げ **ちれる。これらスズ化合物には、複数のスズ化合物分子** が会合したり、若干の変化を伴ってオリゴマー化したも のも含むことができる。

【0020】また、チタン化合物としては、テトラブチ ルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタ ロキシエチルイミノ2酢酸、ジエチレントリアミン5酢 酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、クエン酸、マレイ ン酸またはこれらの混合物等のキレート剤を含有するチ タン化台物、テトラステアリルチタネート、シュウ酸チ タニルカリウム、シュウ酸チタニルリチウム等が挙げら れるが、特に限定されるものではない。また、チタン化 台物を主たる金属元素とする複合酸化物としては、例え はチタンアルコキシド化合物と、ケイ素、アルミニウ ム、ジルコニウム、ゲルマニウム等のアルコキシド化台 物から配位化学ゾル・ゲル法により製造される。

【0021】また、ビスマス化台物としては酢酸ビスマ ス、ビスマスオキサレートなどのビスマスアルコキシド が挙げられ、アルミニウム化合物としてはアルミニウム プトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニ ウムエトキシド、アンチモン化合物としては三酸化アン チモンなどが挙げられる。

【0022】上記に挙げた化合物以外にはゲルマニウム エトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムブ ロボキシド、ジルコニウムオキサレート、ハフニウムブ リフルオロメタンスルホン酸、スカンジウムトリフルオ ロメタンスルホン酸が挙げられる。また、ランタノイド 化合物としては、酢酸ランタン、ランタンイソプロポキ シド、ランタンベンゾエート、セリウムイソプロポキシ ド. トリフェニルサマリウム、サマリウムオキサレー ト. サマリウムイソプロポキシド、酢酸ユーロビウム、 酢酸イッテリビウムなどが挙げられる。

【0023】なお、宣台触媒の添加量は環状ポリエステ ルオリゴマーに対して金属重量で、1~10000ppm

るポリエステルの色調の点から好ましい。より好ましく は金属重量で10~3000ppm さらに好ましくは2 0~1500ppmである。

【0024】本発明において環状ポリエステルオリゴマ ーとポリエステルを混合する方法において一基以上の押 出機を用いて連続的に混合する方法が好ましい。押出機 としては2軸押出機があげられる。環状ポリエステルオ リゴマーとポリエステルの供給方法は特に限定されない が、環状ボリエステルオリゴマーとポリエステルを同時 する方法、あるいは複数の金属から構成される化合物を 10 に供給口から供給する方法が好ましい。なお、用いるボ リエステルは溶融状態で供給してもよく、また、チップ 化されたものを供給してもよい。ここで、チップ化され たポリエステルの粒径はできるだけ小さい方が好まし

【0025】また、ポリエステルと環状ポリエステルオ リゴマー中に存在する水分及び環状ポリエステルオリゴ マーを台成する際に用いる反応溶媒を除去する方法とし ては、ベント孔を有する押出機にポリエステルと環状水 リエステルオリゴマーを供給し、ポリエステルの結晶化 ンアルコキシド化合物、エチレンジアミン4酢酸、ヒド 20 温度以下の温度条件下、ベント孔の源圧度を8650Pa 以下、好ましくは1330 Pa以下にする方法などがあげ られる。ボリエステルと環状ポリエステルオリゴマー中 に存在する水分及び環状ポリエステルオリゴマーを合成 する際に用いた反応溶媒を除去することで生成したポリ エステルの加水分解及びポリマーの色調悪化を抑制でき るため好ましい。

【0026】本発明において、反応時間が短いと未反応 物が多く残り、一方、反応時間が長いとポリエステルが、 熱分解して、色調が悪化あるいは重合度が低下し、また 30 生産性の点からも好ましくないので、環状ポリエステル オリゴマーとポリエステルの加熱時間は1~120分が 好ましい。より好ましくは1~90分。さらに好ましく は1~60分である 本発明において、環状ポリエステ ルオリゴマーは、60%以上の純皮であれば十分である が、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以 上のものを用いる。さらに、生成した環状ポリエステル オリゴマー中に含まれる直筒状ポリエステルオリゴマー は10%以下にすることで、生成するポリエステル中の オリゴマーを減らすことができ、より高量合度のポリエ トキンド、トリフェニルイットリウム、イットリウムト 40 ステルを得られる点で好ましい。より好ましくは5%以 下、さらに好ましくは2%以下である。

> 【0027】本発明において、耐熱性の向上や色調の改 苦を目的として、 最終的に得られるポリエステルに対し て任意の時点で、従来公知のリン化合物やコバルト化合 物を添加しても良い。また、本発明において、必要に応 じて公知の化合物、例えば能消しのための無機粒子、酸 化防止剤、断熱材、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を添 加、含有しても良い。

【0028】上記したように、本発明は、環状ポリエス であることが、開環宣合の反応速度及び最終的に得られ 50 テルオリゴマーをポリエステルに対し重量比で0.01

7

~0.9の割合で配合し、200~320℃の範囲で加 熱することで、従来公知の固相堂台プロセスや開環堂台 プロセスよりも経済的に高重合度ポリエステルを得るこ とが可能となる。

#### [0029]

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明 する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測 定した。

#### (1) ボリマーの固有粘度 [n]

オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定し tc.

#### (2) 環状ポリエステルオリゴマーの純度

液体クロマトグラフにより、予め同定した各量合度のオ リゴマーピーク面積の比率 (UM吸収基準:%) から算出 した。

#### (3) ポリエステルの色調

スガ試験機(株)社製の色差計(SMカラーコンピュー タ形式SM-3)を用いて、ハンター値(L,a,b値)と して測定した。

#### 【0030】実施例1

固有払度が()、8()のポリエチレンテレフタレートのチ ップ (PET)7kgと環状ポリエチレンテレフタレートの 粉末(純度99%) 3 kg および宣合触媒としてテトラ イソプロピルチタネート534mg (T1=30ppm)を 0.3 kg/分でベント孔を有する2軸押出機の供給口 に供給した。スクリュー回転数7010mmで回転し、1 (10)Paに減圧しながら電気ヒーターで加熱して100 では保った。窒素で常圧に戻した後、280℃は加熱し 平均滞留時間10分になるようにスクリュー回転数を調 スを通じてカッターでペレット状にし、ポリエチレンテ レプタレートを得た。

【0031】得られたポリエチレンテレフタレートの間 有粘度は1.52、色調b値は5.0であり高量合度の ポリエステルを得ることができた。

#### 【0032】実施例2

固有粘度が0.66の溶融状態のポリプチレンチレフタ レート (PBT)50k x と環状ポリプチレンテレフタレー トの粉末(純度74%)17.5kg.触媒としてスズ テトライソプロビルを3. 14 g (Sn=60 ppn)を0. 5 kg/分の供給速度で2軸押出機の供給口に供給し た。押出機中での平均滯留時間は5分、反応温度250 ℃、窒素下で、得られた反応物の固有粘度は1、20、 色渕 b 値は3.9であった。

【0033】実粒例3,6.7,10.11 実施例1の手順に従い、ベント付き2輪押出機を用いて 表しに示した条件で閲環重合を行った。結果を表しに示 したが、いずれも目的とする高章合度ポリエステルを得 ることができた。

#### 【0034】実施例4

固有粘度が(). 83の溶融状態のポリプロピレンテレフ タレート (PPT)80kgと環状ポリエチレンテレフタレ ートの粉末 (純度85%) 55 kg. 触媒としてサマリ ウムイソプロポキシド59.9g(Sn=500ppn)とジ ルコニウムプロポキシド40. 4 g (Zr=25 () ppm)を 0.5 kg/分の供給速度で1軸押出機の供給口に供給 した。押出機中の平均滞留時間は2分、反応温度290 ℃. 窒素下で反応を行い、得られたポリエステルの固有 粘度は1.43.色調り値は4.1であった。

#### 10 【0035】実施例5.9.12

実施例2の手順に従い、表に示した条件を用いて開環重 台を行った。なお、実施例5、12は溶融状態のポリマ ーを用いたが、実施例9においてポリプチレンテレフタ レート(PBT) はチップ状の物をもちいた。結果を次の表 に挙げるが、いずれも目的とする高重合度ポリエステル を得ることができた。

#### 【0036】実施例8。13

実施例4の手順に従い、表に示した条件を用いて開環重 合を行った。なお実施例8は溶融状態のポリマーを用い 20 たが、実施例13において、チップ状のポリエチレンテ レフタレート(PET)をもちいた。結果を次の表に挙げる が、いずれも目的とする高重合度ポリエステルを得るこ とができた。

#### 【0037】比較例1

固有粘度(). 66のポリエチレンテレフタレート(PET) 11kgと環状ポリエチレンテレフタレート (純度98 %) 11kgを用い、反応温度300℃で、反応時間を 240分、触媒としてチタンイソプロポキシドの. 78 K 8 (Ti=12000ppm)を添加した以外は実施例1と同様の 鐜した。次に溶融ポリマーをガット状に吐出後、冷却バー30 方法で反応を行った。しかし、得られたポリマーの固有 粘度は0.57.色調り値は17.0であった。

#### 【0038】比較例2

固有粘度1.65のポリエチレンテレフタレート(PET) 300gと環状ポリプチレンテレフタレート(純皮65 %) 150gを窒素で置換した試験管の中で撹拌し、触 媒としてスズイソプロポキシド896mg (Sn=2000ppm) を添加した。損拌翼を用いて30ggmで損拌しなが 5. 280℃に加熱し25分で反応を終了した。その 後、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングし 40 てポリエステルのペレットを得た。その結果、得られた ポリマーの固有粘度は0.49、色調り値は9.8であ

#### 【0039】比較例3

固有粘度(). 45のポリエチレンテレフタレート (PET) 10kgと環状ポリプロピレンテレフタレート(純度8 5%) 3.5 kgを用い、反応温度290℃および反応 時間を15分、触媒として三酸化アンチモン4、1g(5 b=500pm)とイットリウムトリフラート33. 7g(Y=200 000m)にした以外は実施例1とほぼ同様の方法で反応を

50 行った。しかし、得られたポリマーの固有粘度は0.5

9

5. 色調b値は11. 0であった。 【0040】比較例4

固有粘度()、66のボリブチレンテレフタレート (PBT) 10kgと環状ポリブチレンテレフタレート (純度80%) 5kgを用い、反応温度190でおよび反応時間を120分、触媒としてアルミニウムエトキシド7、5g(Al=250pm)にした以外は実施例1とほぼ同様の方法で反応を行った。しかし、得られたポリマーの固有粘度は0、53、色調り値は18、1であった。

【0041】比較例5

固有粘度(). 70のポリエチレンテレフタレート(PET)

1000gと環状ポリプロビレンテレフタレート(純皮85%)490gを窒素で置換した試験管の中で損拌し、触媒としてスズ原子含有量が200ppmになるようにスズイソプロポキシド293mgを添加した。 撹拌 翼を用いて30rpmで撹拌しながら、330℃に加熱し20分で反応を終了した。その後、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリエステルのペレットを得た。その結果、得られたポリマーの固有粘度は

0.60、色調b値は16.5であった。

10

10 [0042]

【表1】

11

12

	(サンスの大力を) かっかっかっかった (カール) カールテルギー	#134-W	<b>ポリエステル(0)</b>	3. J. C.	3			**			### ### ### ##########################			-エルボルマー	J=-
	対量	#X		BTUK	# <u>@</u> /3	ê	( <del>\$</del>	£.beh	25 CA Gross	AV 1-47 B (380 B B C (300 B B	192	#	18	<b>用新松</b> 体	<b>EM</b> DQ
Z KW	1,134	=	1	3.	3.3	ā	2	110/61)	2	(em) 🗘				1.52	5.0
<b>NAM 2</b>	Ę	Ē	Ē	3	<b>6.</b> 36	Ē		\$6(0/Pr)	99		0			۲.	3.0
" 医皮肤	74.	=	7	3.4	÷.	25	2	र्जन्द	88	(000) O				1.17	
7 32 2	Ę	=	£	9.3	6, 69	ã	~	10(0)12/4(24/4)08	054/001			0		1.43	-
の記載が	Ę	2	Ē	- 12	97.0	ž	2	\$4,6%/T1 (0 ? P1),	01/02		0			1.48	5.0
S RES	E	2	1	£ 75	8	ğ	=	Bi (04c) 14	1500	(1111) ()				1.33	4.4
KING 7	ē	=	Ē	9.5	9.30	ž	=	\$1 (4 ) Bus.	*	(0001) ()				1.46	4.6
	E	3	Ē	2.5	0. 25	780	=	Y(010),4	2			0		1.01	1.1
	Ę	2	Ē	= -	=	ž	-	1(14(t) of	2		9			1.13	4.2
SI WHEN IS	Ę	:	ξ	3	<b>6.</b> E2	332	8	30(0/01)	1001	(0001) ()				1.23	6.9
MEN :	æ	3	EE.	3.0	e. 33	Sig	ä	A1 (4£1),	1100	(0001) O				1.11	1.8
N. W. W.	ē	2	E	3,3	6. 53	\$2	921	606	R		0			1, 31	6.6
E THE	134	2	124	E. 73	÷.	2002	98	T1 6/17)	2009			Q		1.11	
मध्य	130	2	134	33.9	1.0	ğ	072	11 (015.)	43021	(1001) (				1, 57	1.0
८ ५७म	1	3	134	1.65	8	Q	32	to(U/Pr).	\$000				0	1.40	<b>9.</b> 6
HEER S	Æ	39	134	1.5	0.45	Q12	2	1(1)4)1/0/ds	900Z/00\$	(0001)				1.55	-:
Ker 4	Ξ	=	787	9.5	05.0	140	130	AI (GEL),	944	(0001)				0.81	18.1
HERM S	144	2	134	2.3	0,49	***	22	\$B(0/Pr).	004				0	0.60	16.5
11 M	コチェリエチレ	ンチレフシレート	-1-	* 1M * 2	14608	27.67	4-4	はこ 1971 - ポリプロピレンチレフタレート	<i><b><u> </u></b></i>	1-70					
04 : El (PAC) 0, - REEKAYA,		アメイン		65:7位にむ3 m イヤドリシムトリンソート	トリフター	トレスカー	ċ								

[0043]

【発明の効果】本発明の高重合度ポリエステルの製造方

法により、従来公知の製造方法に比べ、より高重合度ポリエステルを短時間に得ることが可能となる。

## フロントページの検ぎ

F ターム(参考) 43029 AA03 AA05 AB04 AC02 AC04 AC05 AD01 BA03 BA04 BA05 BA08 BD06A CB06A CC06A CC09K JA061 JB131 JB171 JC021 JC121 JC751 JF221 JF261 JF271 JF321 JF331 JF341 JF361 JF371 JF471 JF481 KB03 KB05 KB15 KC02 KD01 KD02 KE05 LA10